

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 49/82

C 07 C 97/10

C 07 C 69/14

C 08 J 3/28

C 08 F 2/50

⑬

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 22 264 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 27 22 264

⑫

Aktenzeichen:

P 27 22 264.6-42

⑭

Anmeldetag:

17. 5. 77

⑮

Offenlegungstag:

23. 11. 78

①

Unionspriorität:

⑫ ⑬ ⑮

⑥

Bezeichnung:

Hydroxyalkylphenone und ihre Verwendung als Photosensibilisatoren

⑦

Anmelder:

Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt

⑧

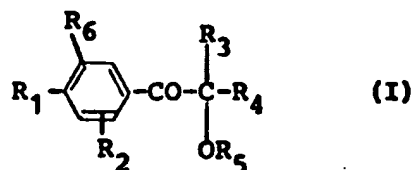
Erfinder:

**Gehlhaus, Jürgen, Dr., 6148 Heppenheim; Kieser, Manfred, Dr.,
6100 Darmstadt**

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 22 264 A 1

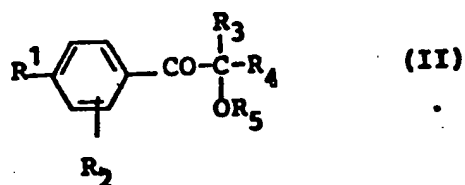
1. Verwendung eines substituierten Hydroxyalkylphenons der allgemeinen Formel (I)



worin

- R_1 Wasserstoff, Phenyl, Dialkylamino mit 2 - 4 C-Atomen oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 18 C-Atomen,
 - R_2 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 4 C-Atomen
 - R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen,
 - R_5 Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl mit jeweils bis zu 4 C-Atomen, und
 - R_6 Wasserstoff oder Methyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß nicht alle Reste R_1 bis R_6 gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, als Photosensibilisator.
2. Verwendung eines substituierten Hydroxyalkylphenons nach Anspruch 1 als Sensibilisator für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen.
 3. Verwendung eines substituierten Hydroxyalkylphenons nach Anspruch 1 als UV-Härter für Druckfarben.
 4. Verwendung eines substituierten Hydroxyalkylphenons nach Anspruch 1 im Gemisch mit mindestens einem weiteren substituierten Hydroxyalkylphenon der allgemeinen Formel (I) und/oder einer bekannten photosensibilisierenden Verbindung als Sensibilisator für Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen.

5. Eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) 2722264



worin

- R_1 Wasserstoff, Phenyl, Dialkylamino mit 2 - 4 C-Atomen oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 18 C-Atomen,
 R_2 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 4 C-Atomen
 R_3 und R_4 Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen oder einer dieser Reste auch Wasserstoff, und
 R_5 Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl mit jeweils bis zu 4 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß nicht R_1 und R_2 sowie R_3 und R_4 gleichzeitig Wasserstoffatome sind, daß nicht R_1 Methyl, Methoxy oder Phenyl ist, wenn R_2 Wasserstoff sowie R_3 und R_4 Wasserstoff und/oder Methyl sind, und daß nicht R_2 Methyl ist, wenn R_1 Wasserstoff sowie R_3 und R_4 Wasserstoff und/oder Methyl sind.

6. Eine Verbindung nach Anspruch 5 aus der Gruppe:

- 1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
 1-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);
 1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1);
 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1).

2722264

7. Eine Verbindung nach Anspruch 5 aus der Gruppe:

1-(3',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);

1-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);

1-(3'-Chlor-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);

1-(3'-Brom-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);

1-(2',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);

1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-acetoxy-propanon-(1);

1-(4'-Dodecylphenyl)-2-acetoxy-propanon-(1).

809847/0368

2722264

Hydroxyalkylphenone und ihre Verwendung
als Photosensibilisatoren

Viele Reaktionen in der organischen Chemie werden durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht oder ultravioletter Strahlung (UV) beschleunigt oder überhaupt erst ermöglicht. Hierzu gehören beispielsweise Spaltungsreaktionen, z.B. in der Vitamin-D-Reihe, Umlagerungsreaktionen, z.B. cis-trans-Isomerisierungen, und Additionsreaktionen, z.B. von Maleinsäureanhydrid an Benzol. Die technisch wichtigsten derartigen Additionsreaktionen sind jedoch die photochemisch initiierten Polymerisationsreaktionen.

Bei allen dieser Reaktionen ist es erforderlich, daß mindestens ein Bestandteil des Reaktionsgemisches dazu befähigt ist, das eingestrahlte Licht oder UV zu absorbieren. Wenn dieser Bestandteil einer der Reaktionspartner ist, können die Reaktionen ohne weitere Zusätze einfach durch Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Licht oder UV durchgeführt werden. Häufig ist jedoch kein Reaktionspartner dazu in der Lage, die photochemisch wirksame Strahlung in ausreichendem Maße zu absorbieren. In diesen Fällen werden vielfach Photosensibilisatoren genannte Substanzen zugesetzt, die zwar an der gewünschten Reaktion nicht teilnehmen, aber in der Lage sind, eingestrahktes Licht oder UV zu absorbieren und die dabei aufgenommene Energie auf einen der Reaktionspartner zu übertragen. Wesentliche Kriterien für die Auswahl solcher Sensibilisatoren sind unter anderem die Art der durchzuführenden Reaktion, das Verhältnis des Absorptionsspektrums des Sensibilisators zur spektralen Energieverteilung der verfügbaren Strahlenquelle, die Löslichkeit des Sensibilisators in der Reaktionsmischung sowie die Beeinflussung

809847/0368

2722264

des Endprodukts durch darin verbliebene Reste des Sensibilisators und/oder der daraus während der photochemischen Reaktion entstandenen Produkte.

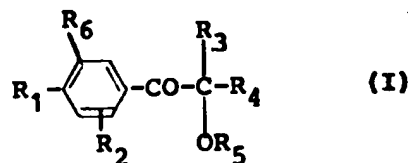
- Als Sensibilisatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen sind bisher hauptsächlich Benzophenonderivate, Benzoinäther, Benzilmonoacetale und α -Halogenacetophenonderivate eingesetzt worden. Diese Substanzen besitzen jedoch verschiedene Nachteile, durch die ihre technische Anwendbarkeit deutlich eingeschränkt wird.
- 5 Hierzu gehört insbesondere die Eigenschaft von mit Verbindungen aus diesen Gruppen versetzten Monomeren oder Prepolymeren, bereits ohne Bestrahlung - im Dunkeln - zu polymerisieren, d.h. viele Reaktionsgemische mit derartigen Sensibilisatoren besitzen nur eine geringe Dunkelstabilität.
- 10 Andere Verbindungen aus diesen Klassen besitzen nur eine geringe chemische Stabilität; so werden beispielsweise manche Benzilmonoacetale schon von sehr geringen Wassermengen, z.B. durch die Luftfeuchtigkeit, in Benzil und Alkohol gespalten. Andere dieser bekannten Sensibilisatoren bewirken schließlich eine Vergilbung der mit ihnen
- 15 hergestellten Polymerisate, die besonders bei gewöhnlich farblosen Kunststoffen oder insbesondere bei UV-gehärteten Druckfarben höchst unerwünscht ist. Für dieses zuletzt genannte Anwendungsgebiet spielt auch die oft geringe Löslichkeit der bekannten Sensibilisatoren in den Monomeren
- 20 oder Prepolymeren eine wichtige Rolle. Da Druckfarben in der Regel beträchtliche Mengen farbiger Pigmente enthalten, die einen großen Teil der eingestrahlten Energie absorbieren, ohne daß er photochemisch wirksam wird, muß hier eine größere Menge Sensibilisator zugesetzt werden. Sie beträgt hier
- 25 häufig 5 bis 10 Gewichtsprozent des Reaktionsgemisches, d.h. der Druckfarbe, während sonst in der Kunststoffindustrie in Abwesenheit färbender Zusätze oft 1 bis 2 Gewichtsprozent
- 30 völlig ausreichend sind. Diese Konzentration läßt sich

809847/0368

2722264

- läßt sich zumeist auch mit den wenig löslichen bekannten Sensibilisatoren noch erreichen. Bei den in Druckfarben erforderlichen Konzentrationen kristallisieren die bekannten Sensibilisatoren häufig teilweise aus; abgesehen davon, daß die auskristallisierten Anteile nicht mehr sensibilisierend wirksam werden, beschädigen die entstandenen Kristallite auch noch nach einiger Zeit die aus relativ weichen Materialien bestehenden Druckplatten.
- 10 Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von Photosensibilisatoren, insbesondere für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen, die im Gemisch mit den anderen Reaktionspartnern dunkellagerstabil sind, die selbst und durch ihre Folgeprodukte keine Vergilbung der Reaktionsprodukte verursachen und die in den üblicherweise einer Photopolymerisation unterworfenen Monomeren oder Prepolymeren eine möglichst hohe Löslichkeit besitzen. Darüberhinaus sollen sie im Wellenlängenbereich von 250 bis 500 nm, vorzugsweise zwischen 300 und 400 nm eine größtmögliche photosensibilisierende Wirksamkeit besitzen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Verwendung als Photosensibilisatoren gelöst,



809847/0368

2722264

worin

- R_1 Wasserstoff, Phenyl, Dialkylamino mit 2-4 C-Atomen
oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 18 C-Atomen,
 R_2 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit je-
5 weils bis zu 4 C-Atomen
 R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können,
Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen
 R_5 Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl mit jeweils bis zu
4 C-Atomen, und
10 R_6 Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei jedoch nicht
alle Reste R_1 bis R_6 gleichzeitig Wasserstoffatome sind.

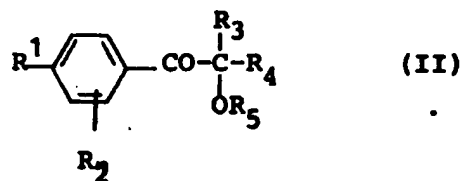
Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der allgemeinen
Formel (I) eine gute photosensibilisierende Wirksamkeit
für Strahlung des Wellenlängenbereichs von 250 bis 500 nm
15 besitzen und in den meisten für Photopolymerisationen ein-
gesetzten Monomeren bzw. Prepolymeren, z.B. auf der Basis
von ungesättigten Estern wie Acrylsäureestern, Methacryl-
säureestern oder Maleinsäureestern, oder Styrol deutlich
besser löslich sind als die meisten bisher verwendeten
20 Sensibilisatoren. Die Lösungen der Photosensibilisatoren
der allgemeinen Formel (I) in diesen Monomeren und Prepoly-
meren besitzen darüberhinaus in der Regel eine bessere
Dunkellagerstabilität als beispielsweise analoge Lösungen
von Benzoinäthern. Schließlich wird bei Photopolymerisa-
25 tionen mit den Sensibilisatoren der allgemeinen Formel (I)
Vergilbung der Polymerisate nicht oder nur in wesentlich
geringem Ausmaß als mit den bisher gebräuchlichen Sensi-
bilisatoren beobachtet.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung der Ver-
30 bindungen der allgemeinen Formel (I) als Photosensibili-
satoren, insbesondere für Photopolymerisationen ungesättig-
ter Verbindungen sowie für die UV-Härtung von Druckfarben.

809847/0368

2722264

Gegenstand der Erfindung sind ferner die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



worin

- 5 R_1 Wasserstoff, Phenyl, Dialkylamino mit 2-4 C-Atomen
oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 18 C-Atomen,
- R_2 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils bis zu 4 C-Atomen
- R_3 und R_4 Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen oder einer dieser Reste auch Wasserstoff, und
- 10 R_5 Wasserstoff, Alkyl oder Alkanoyl mit jeweils bis zu 4 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß nicht R_1 und R_2 sowie R_3 und R_4 gleichzeitig Wasserstoffatome sind, daß nicht R_1 Methyl, Methoxy oder Phenyl ist, wenn R_2 Wasserstoff sowie R_3 und R_4 Wasserstoff und/oder Methyl sind, und daß nicht R_2 Methyl ist, wenn
- 15 R_1 Wasserstoff sowie R_3 und R_4 Wasserstoff und/oder Methyl sind.

809847/0368

2722264

Angesichts der gemeinsamen Strukturmerkmale der bisher gebräuchlichen Photosensibilisatoren, die in der Regel zwei gegebenenfalls substituierte Phenylkerne enthalten, deren aromatische Systeme über ein oder zwei Kohlenstoffatome kreuzkonjugiert sind, ist es überraschend, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxyalkylketone mit nur einem aromatischen Ring eine so gute Photosensibilisatorwirkung besitzen. Zwar sind auch Acetophenon und Derivate des Acetophenons bereits als Photosensibilisatoren, insbesondere für photochemische Cycloadditionen, vorgeschlagen und verwendet worden. Die mit Verbindungen aus dieser Klasse erhaltenen Ergebnisse, insbesondere die Quantenausbeuten der damit sensibilisierten photochemischen Reaktionen waren jedoch meistens deutlich schlechter als die zum Beispiel mit Benzophenon erhaltenen Resultate.

In der allgemeinen Formel (I) bedeutet der Rest R_1 vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 18 C-Atomen, Dialkylamino mit 2-4 C-Atomen oder Phenyl. Besonders bevorzugte Reste R_1 sind Alkylgruppen mit bis zu 12 C-Atomen oder die Dimethylaminogruppe.

Der Rest R_2 ist vorzugsweise Wasserstoff. Er kann aber auch ein Chlor- oder Bromatom oder eine Methyl- oder Methoxygruppe sein, die sich in der 2-Stellung, vorzugsweise jedoch in der 3-Stellung des Phenylkerns befindet.

2722264

Von den Resten R_3 und R_4 ist vorzugsweise nicht mehr als einer im Wasserstoffatom. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen beide Reste R_3 und R_4 Alkylgruppen sind, die zusammen 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atome enthalten.

Der Rest R_5 ist vorzugsweise Wasserstoff; wenn er ein Alkyl- oder Alkanoylrest ist, sind von diesen Methyl, Äthyl und Acetyl bevorzugt.

Der Rest R_6 schließlich ist bevorzugt Wasserstoff; er ist nur dann eine Methylgruppe, wenn R_1 Wasserstoff und R_2 eine 2-Methylgruppe sind.

Dementsprechend werden erfindungsgemäß insbesondere diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Photosensibilisatoren verwendet, in denen mindestens einer der Reste R_1 bis R_6 eine der vorstehend genannten bevorzugten Bedeutungen hat. Einige bevorzugt erfindungsgemäß zu verwendende Gruppen von Verbindungen können durch die folgenden Teilformeln (Ia) bis (Ii) ausgedrückt werden, die der allgemeinen Formel (I) entsprechen und worin die nicht näher bezeichneten Reste die bei der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen, worin jedoch

	in (Ia)	R_1	Alkyl mit 1-12 C-Atomen bedeutet;
	in (Ib)	R_1	Alkyl mit 3-12 C-Atomen bedeutet;
25	in (Ic)	R_1	Dimethylamino bedeutet;
	in (Id)	R_2	Wasserstoff bedeutet;
	in (Ie)	R_2	3-Chlor-, 3-Brom-, 3-Methyl oder 3-Methoxy- bedeutet;
	in (If)	R_1	Alkyl mit 1-4 C-Atomen bedeutet und
30		R_2	eine der in (Ie) angegebenen Bedeutungen besitzt;
	in (Ig)	R_3 und R_4	Methylgruppen sind;
	in (Ih)	R_3	Äthyl und R_4 n-Butyl bedeutet;
	in (Ii)	R_3	Methyl und R_4 Äthyl bedeutet;

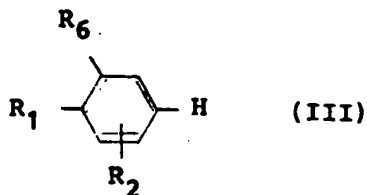
809847/0368

2722264

- | | | |
|----|---------|---|
| | in (Ij) | R ₅ Wasserstoff bedeutet; |
| | in (Ik) | R ₅ Methyl, Äthyl oder Acetyl bedeutet; |
| | in (Il) | R ₁ Alkyl mit 3-12 C-Atomen und R ₂ und R ₅ Wasserstoff bedeuten; |
| 5 | in (Im) | R ₁ Alkyl mit 3-12 C-Atomen, R ₂ Wasserstoff und R ₃ und R ₄ Methyl bedeuten; |
| | in (In) | R ₁ Alkyl mit 1-12 C-Atomen, R ₂ Wasserstoff, R ₃ Äthyl und R ₄ n-Butyl bedeuten; |
| | in (Io) | R ₆ Wasserstoff bedeutet; |
| 10 | in (Ip) | R ₁ Wasserstoff, R ₂ 2-Methyl und R ₆ Methyl bedeuten. |

Die Herstellung einiger der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist in Bull.Soc.Chim.France 1967, 1047-1052, J.Amer.Chem.Soc. 75 (1953), 5975-5978 und Zh.Obshch.Khim 34 (1964), 24-28 bekannt. Ihre hervorragende photosensibilisierende Wirksamkeit ist in diesen Literaturstellen jedoch weder beschrieben noch wird sie dadurch nahegelegt. Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können analog zu den in den erwähnten Literaturstellen beschriebenen nach Standardverfahren der organischen Chemie hergestellt werden.

In einem bevorzugten Herstellungsverfahren wird ein Benzolderivat der allgemeinen Formel (III):

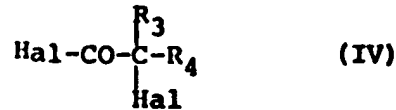


- 25 worin R₁, R₂ und R₆ die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, in Gegenwart einer Lewis-Säure, zum Beispiel Aluminiumchlorid, mit einem α -Halogencarbonsäurechlorid der

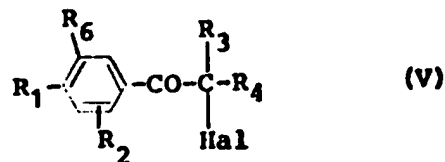
809847/0368

2722264

allgemeinen Formel (IV)



5 worin R_3 und R_4 die vorstehend angegebene Bedeutung be-
sitzen und Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder
Brom bedeutet, umgesetzt, und das so erhaltene α -Halogen-
keton der allgemeinen Formel (V)



10 worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 und Hal die vorstehend angegebene
Bedeutung besitzen, in an sich üblicher Weise zum Hy-
droxyalkylphenon der allgemeinen Formel (I) ($\text{R}_5=\text{H}$) ver-
seift. Wenn R_3 und R_4 Alkylgruppen sind, gelingt diese
15 Verseifung durch einfaches Erwärmen des α -Halogenketons
(V) mit einer konzentrierten Lösung eines Alkalihydroxids
in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie zum Bei-
spiel Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton oder Dimethyl-
sulfoxid. Sind einer oder beide der Reste R_3 und R_4
Wasserstoff, so ist es in der Regel zweckmäßig, das
15 α -Halogenketon (V)

809847/0368

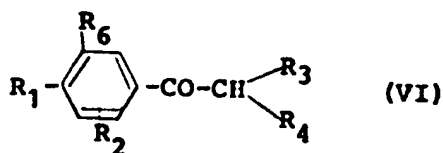
2722264

zunächst durch Reaktion mit einem Carbonsäuresalz, zum Beispiel Natriumacetat, in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel in ein Alkanoyloxyalkylphenon der allgemeinen Formel (I) (R_5 =Alkanoyl) umzuwandeln und dieses
 5 gewünschtenfalls durch Hydrolyse in Gegenwart einer schwach basischen Verbindung, zum Beispiel Natriumhydrogencarbonat, in das Hydroxyalkylphenon (I, R_5 =H) zu überführen.

10 Alkanoyloxyalkylphenone der allgemeinen Formel (I) (R_5 =Alkanoyl) können auch durch Acylierung der Hydroxyalkylphenone (I, R_5 =H) mit geeigneten Carbonsäurederivaten, beispielsweise Carbonsäureanhydriden oder -halogeniden hergestellt werden.

15 Die Alkoxyalkylphenone der allgemeinen Formel (I) (R_5 =Alkyl) können beispielsweise durch Umsetzung der α -Halogenketone (V) mit einem Alkoholat, zum Beispiel Natriumäthylat, in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel wie zum Beispiel Xthanol hergestellt werden.

20 Außer durch die Friedel-Crafts-Reaktion von (III) mit (IV) können die α -Halogenketone (V) auch durch Halogenierung, vorzugsweise Chlorierung oder Bromierung eines Phenons der allgemeinen Formel (VI)



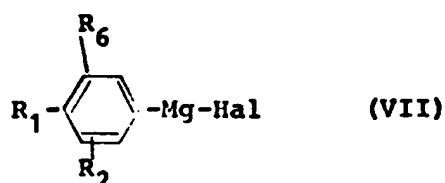
worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, in an sich üblicher Weise hergestellt werden.

809847/0368

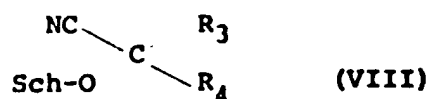
2722264

Dieses Verfahren wird bevorzugt dann angewendet, wenn das Phenon (VI) leicht zugänglich ist und bei der Halogenierung keine Nebenreaktionen, z.B. Halogenierung benzylständiger Kohlenstoffatome in R_1 , R_2 und/oder R_6 auftreten.

Weiterhin können die Hydroxyalkylphenone der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden, indem eine Grignard-Verbindung der allgemeinen Formel (VII)



worin R_1 , R_2 , R_6 und Hal die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, mit einem am Sauerstoff geschützten Cyanhydrin der allgemeinen Formel (VIII)



worin Sch-O- eine gegen Grignard-Verbindungen beständige geschützte Hydroxylgruppe, zum Beispiel eine Tetrahydropyranyläthergruppe bedeutet und R_3 und R_4 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, umgesetzt und anschließend das Reaktionsgemisch in an sich üblicher Weise in Gegenwart einer Säure hydrolysiert. Dieses Herstellungsverfahren

809847/0368

2722264

wird bevorzugt für die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) angewandt, in denen R_1 eine Di-alkylaminogruppe ist.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Photosensibilisatoren erfolgt in für derartige Produkte üblicher Weise. Zum Beispiel werden für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen in diesen Materialien, deren Prepolymeren oder Pre-Copolymeren 0,05 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.% einer oder mehrer Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls zusammen mit anderen, bereits bekannten Photosensibilisatoren gelöst und diese Lösungen mit Licht oder UV-Strahlung des Wellenlängenbereichs von 250 bis 500 nm, vorzugsweise 300 bis 400 nm bestrahlt. Als ungesättigte Verbindungen, die mit den erfindungsgemäßen Sensibilisatoren photopolymerisiert werden können, kommen alle diejenigen infrage, deren C=C-Doppelbindungen durch zum Beispiel Halogenatome, Carbonyl-, Cyano-, Carboxy-, Ester-, Amid-, Äther- oder Arylgruppen oder durch konjugierte weitere Doppel- oder Dreifachbindungen aktiviert sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylsäuremethylester, Acrylnitril, Hydroxyäthylacrylat, Cyclohexylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Benzylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Phenyl-oxy-äthylacrylat, niederes Alkoxyäthoxyacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, Vinylacetat, Styrol, Divinylbenzol, und substituierte Styrole. Auch mehrfach ungesättigte Verbindungen wie Trimethylolpropandiacrylat, propoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat und -dimethacrylat und 1,6-Hexandiol-diacrylat und Pentaerythrittriacrylat können mit den Sensibilisatoren nach der Erfindung photopolymerisiert werden. Als Prepolymere und Pre-Copolymere

809847/0368

2722264

kommen beispielsweise ungesättigte Polyester, Acrylmateri-
 alien, Epoxymaterialien, Urethane, Silikone, Aminpoly-
 amid-Harze und insbesondere acrylierte Harze wie acryliertes
 Silikonöl, acrylierter Polyester, acrylierte Urethane, acry-
 5 lierte Polyamide, acryliertes Sojabohnenöl, acryliertes
 Epoxyharz und acryliertes Acrylharz infrage.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen oder Gemische kön-
 nen durch den Zusatz bekannter Inhibitoren in den übli-
 chen Mengen stabilisiert sein, ohne daß dadurch die Sensi-
 10 bilisatorwirkung der erfindungsgemäßen Photosensibilisa-
 toren nennenswert beeinträchtigt wird. Weiterhin können sie
 Pigmente oder Farbstoffe, wie sie in photochemisch aus-
 härtenden Druckfarben gebräuchlich sind, enthalten. In
 diesem Fall wird die Sensibilisatormenge höher gewählt,
 15 beispielsweise 6 bis 12 Gew.%, während für farblose photo-
 polymerisierbare Produkte 0,1 bis 3 Gew.% in den meisten
 Fällen voll ausreichen. Als gegebenenfalls zusammen mit
 den erfindungsgemäßen Sensibilisatoren verwendbare be-
 kannte Photosensibilisatoren kommen beispielsweise
 20 Michlers Keton (4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon),
 4,4'-Bis(diäthylamino)benzophenon, p-Dimethylaminoben-
 zaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzil, p-Dimethyl-
 aminobenzophenon, p-Dimethylaminobenzoin, p-Dimethyl-
 aminobenzil, N-substituierte 9-Acridanone, die in der
 25 US-PS 36 61 588 beschriebenen Amino-(oder Phenyl-)carbo-
 nylverbindungen, die in der US-PS 35 52 973 beschriebenen
 p-Aminophenylcarbonylverbindungen, Acetophenon, Propio-
 phenon, Xanthon, Benzaldehyd, Benzophenon, p-Chlorbenzo-
 phenon, Biacetyl, Benzil, Fluorenon, 3-Nitro-4-chlor-
 30 benzophenon-2-carbonsäure, Phenanthrenchinon, Benzoin
 und Alkyläther des Benzoins, 2-Chlorthioxanthon, 10-Thio-
 xanthenon, 1-Phenyl-1,2-propandionoxim und die Ester und
 Äther desselben, Isatin, Anthron, Hydroxypropylbenzoat,

809847/0368

2722264

Benzoylbenzoatacrylat, 2,4-Dimethylbenzophenon, Benzoyl-
biphenyl, Acenaphthenchinon oder Dibenzosuberone in-
frage. Als Strahlenquellen für die Durchführung der Photo-
polymerisation können Sonnenlicht oder künstliche Strahler
5 verwendet werden. Vorteilhaft sind Quecksilberdampf-Hoch-
oder Niederdrucklampen, Xenon- und Wolframlampen; Laser-
Lichtquellen können jedoch ebenfalls eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern,
ohne sie zu beschränken. In diesen Beispielen sind Tempe-
10 raturen in Grad Celsius angegeben; Konzentrations- und
Prozentangaben sind, soweit nichts Anderes angegeben ist,
auf das Gewicht bezogen; Druckangaben bei Siedepunkten
sind in Torr.

Beispiele 1 bis 6 betreffen die Herstellung der erfindungs-
15 gemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen
Formel (I):

809847/0368

2722264

Beispiel 1

- In eine Suspension von 665 g Aluminiumchlorid in 2000 ml 1,2-Dichloräthan werden bei 0° 740 g -Chlorisobutyrylchlorid (hergestellt durch Chlorierung von Isobutyrylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen Chlorsulfonsäure und Cloranil) eingetragen. Zu diesem Gemisch werden unter kräftigem Rühren bei 0 bis 5° 1230 g handelsübliches technisches Dodecylbenzol (Marlican^(R) der Chemischen Werke Hüls AG, Marl) getropft. Nach beendetem Zutropfen wird das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur noch 45 Minuten gerührt und anschließend in ein Gemisch von 1000 g Eis und 400 ml konzentrierter Salzsäure eingerührt. Die organische Schicht wird abgetrennt, zweimal mit je 300 ml verdünnter Salzsäure gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-chlor-2-methyl-propanon-(1) wird unter Rühren und leichtem Erwärmen in 2000 ml Isopropylalkohol gelöst. Diese Lösung wird mit 550 ml 32%iger wässriger Natronlauge unter Rühren 1 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend in 2000 ml Wasser gegossen. Das wässrige Reaktionsgemisch wird mit 1000 ml Toluol extrahiert, der Extrakt mit 1000 ml 10%iger wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1) wird unter vermindertem Druck destilliert; Kp._{0,01} 180 - 183°.

Analog werden hergestellt:

- 1-(4'-Hexylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Octylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 30 1-(4'-Nonylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Hexadecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Octadecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),

809847/0368

2722264
1-(4'-Hexyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Octyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1),
1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1).

5 Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird mit 133 g Aluminiumchlorid in 500 ml Dichloräthan aus 141 g α -Chlorisobutyrylchlorid und 92 g Toluol 1-(4'-Methylphenyl)-2-chlor-2-methyl-propanon-(1) hergestellt und das Rohprodukt in 500 ml
10 wasserfreiem Methanol gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 54 g Natriummethylat in 1500 ml Methanol zuge-
getropft, das Reaktionsgemisch auf 60° erwärmt und dann 16 Stunden stehengelassen. Anschließend wird das ausge-
fallene Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat ein-
15 gedampft. Das zurückbleibende 1-(4'-Methylphenyl)-2-methoxy-2-methyl-propanon wird unter vermindertem Druck destilliert; es werden 98,4 g mit Kp. 0,03 75 - 77° erhalten.

Analog werden hergestellt:

20 1-(4'-Methylphenyl)-2-äthoxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Methylphenyl)-2-butoxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Isopropylphenyl)-2-äthoxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Pentylphenyl)-2-methoxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Methylphenyl)-2-methoxy-2-äthyl-hexanon-(1),
25 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-äthoxy-2-methyl-propanon-(1).

2722264

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden mit 335 g Aluminiumchlorid in 1000 ml Dichloräthan aus 300 g Toluol und 455 g α -Chlorpropionylchlorid 550 g 1-(4'-Methylphenyl)-2-chlorpropanon-(1) hergestellt. Das Rohmaterial wird in 3000 ml Äthanol gelöst und mit 392 g wasserfreiem Kaliumacetat 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand in 2500 ml Diäthyläther aufgenommen und 10 filtrierte. Das Filtrat wird eingedampft und das zurückbleibende 1-(4'-Methylphenyl)-2-acetoxypropanon-(1) unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute: 364 g, $Kp_{0,3}$ 115 - 122°.

Analog werden hergestellt:

15 4-tert. Butyl- α -acetoxyacetophenon, $Kp_{0,3}$ 140 - 143°;
1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-acetoxy-2-methylpropanon-(1),
 $Kp_{0,3}$ 144 - 148°.

Beispiel 4

• Eine Lösung von 371 g 1-(4'-Methylphenyl)-2-acetoxypropanon-(1) in 3000 ml Isopropylalkohol wird mit einer 20 Lösung von 151 g Natriumhydrogencarbonat in 1200 ml Wasser versetzt und die Mischung 15 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 25 500 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 300 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

809847/0368

2722264

Das zurückbleibende 1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxypropanon-(1) wird unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute: 224 g, Kp._{0,3} 85 - 90°.

Analog werden hergestellt:

- 5 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
Kp._{0,6} 88 - 90°;
1-(4'-Methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
Kp._{0,1} 125 - 129°;
1-(4'-Biphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
10 F. 85°;
1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-butanon-(1),
1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-propanon-(1),
1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-propanon-(1),
1-(4'-Nonylphenyl)-2-hydroxy-hexanon-(1).

15 Beispiel 5

- Zu einer Lösung von 0,1 Mol Acetoncyanhydrin-tetrahydro-
pyranyläther in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird
im Lauf von 40 Minuten unter Rühren eine Lösung von
0,075 Mol 4-Dimethyl-aminophenyl-magnesiumbromid in 100 ml
20 wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft und das Reaktions-
gemisch noch 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend
werden 100 ml 10%ige wässrige Schwefelsäure zugesetzt,
das Gemisch noch einmal kurz zum Sieden erhitzt und dann
mit 10%iger wässriger Natronlauge auf einen pH-Wert von
25 etwa 10 eingestellt. Das schwach alkalische Reaktionsge-
misch wird dreimal mit je 150 ml Diäthyläther ausge-
schüttelt, die vereinigten Ätherextrakte werden mit 100 ml
Wasser ausgewaschen, filtriert und über Natriumsulfat ge-
trocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bleiben 12 g

809847/0368

2722264

1-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
die aus Äthanol umkristallisiert werden; F. 115°.

Analog werden hergestellt:

- 1-(4'-Diäthylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
5 1-(4'-Äthoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Butyloxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1),
1-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-butanon-(1).

Beispiel 6

- 10 a) Zu einer Suspension von 1038 wasserfreiem Aluminium-
chlorid in 3000 ml Dichloräthan werden bei 6-10° un-
ter Eiskühlung zunächst 750 g Isobutyrylchlorid und
danach 900 g tert. Butylbenzol getropft. Das Reaktions-
gemisch wird noch 1 Stunde bei 6° und dann 15 Stunden
15 bei Raumtemperatur stengelassen. Anschließend wird
langsam in eine Lösung von 600 ml konzentrierter Salz-
säure in 2400 ml Eiswasser eingerührt, die organische
Phase abgetrennt und die wässrige Lösung mit 600 ml
Dichloräthan einmal ausgewaschen. Die vereinigten
20 organischen Phasen werden je einmal mit je 500 ml
5%iger Salzsäure und Wasser gewaschen, über Calcium-
chlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückblei-
bende 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-methyl-propanon-(1)
wird unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute:
25 1085 g, Kp. 0,1 98 - 102°.
- b) In eine Lösung von 1007 g 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-
methyl-propanon-(1) in 3000 ml Methanol werden in Ge-
genwart von 2 ml konzentrierter Salzsäure und 2 g
Jod bei 50° unter Rühren im Lauf von 1,5 Stunden

809847/0368

2722264

550 g Chlor eingeleitet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei 50° gerührt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in 1000 ml Toluol aufgenommen und mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und wässriger Natriumthiosulfatlösung neutral und chlorfrei gewaschen. Anschließend wird das Toluol abdestilliert und das zurückbleibende rohe 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-chlor-2-methyl-propanon-(1) in 2000 ml Isopropylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung werden 420 ml 32%ige wässrige Natronlauge gegeben und das Reaktionsgemisch 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 1000 ml Toluol ausgeschüttelt, der Toluolextrakt mit 1000 ml 10%iger wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) wird unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute: 839 g, Kp._{0,1} 132 - 135°.

20 Analog werden hergestellt:

- 1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
Kp._{0,5} 120 - 122°;
- 1-(4'-Äthylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
- 1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
Kp._{0,4} 108 - 109°;
- 1-(3'-Chlor-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
F. 92 - 93°;
- 1-(3'-Brom-4'-methoxyphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
F. 104 - 106°;
- 1-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
Kp._{0,7} 130 - 135°;
- 1-(2',5'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1);

809847/0368

2722264

- 1-(2',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1),
Kp._{O,3} 155 - 158°;
1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-äthyl-hexanon-(1),
5 Kp._{O,2} 162 - 166°;
1-(4'-Isopentylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1),
1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1),
1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxa-2-methyl-butanon-(1),
1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1),
10 1-(3', 4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-butanon-(1).

809847/0368

2722264

Die folgenden Beispiele 7 bis 12 betreffen die Verwendung der erfindungsgemäßen Photosensibilisatoren bei der Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen.

Beispiel 7

- 5 Je 20 g eines handelsüblichen Gießharzes auf der Basis von teilweise polymerisiertem Methylmethacrylat und Allylmethacrylat (Plexit^(R) MU 51 der Firma Röhm GmbH, Darmstadt) werden mit jeweils 0,4 g eines erfindungsgemäßen Sensibilisators bzw. eines handelsüblichen Vergleichsprodukts ver-
- 10 setzt. Nach vollständiger Auflösung des Sensibilisators und gleichmäßiger Durchmischung werden die Proben in verschlossenen Glasflaschen bei 60° im Dunkeln gelagert. In regelmäßigen Zeitabständen werden die Proben auf beginnende
- 15 Gellierung geprüft. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse sind ein Maß für die Dunkellagerstabilität von photopolymerisierbaren Mischungen unter Verwendung der verschiedenen Sensibilisatoren.

Tabelle B 7

20 Versuch Nr.	Sensibilisator	Dunkellagerstabi- lität / Tage 7
1	1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxy-äthanon-(1)	4
25 2	Benzoinbutyläther	0,5
3	1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)	5

- 30 Die Ergebnisse zeigen, daß photopolymerisierbare Mischungen mit dem erfindungsgemäßen Sensibilisator (Versuch 3) eine deutlich bessere Dunkellagerstabilität besitzen als die

809847/0368

2722264

Mischungen mit den bekannten Sensibilisatoren (Versuche 1 und 2).

Beispiel 8

5 Analog Beispiel 7 wird die Dunkellagerstabilität photo-
polymerisierbarer Mischungen aus je 20 g eines handels-
üblichen Gießharzes auf der Basis von ungesättigten Poly-
estern und Styrol (Palatal P 70 der Fa. BASF AG, Ludwigs-
hafen) und je 0,4 g eines erfindungsgemäßen und zweier
bekannter Sensibilisatoren bestimmt. Die Ergebnisse sind
10 in Tabelle B 8 zusammengestellt:

Tabelle B 8

Versuch Nr.	Sensibilisator	Dunkellagersta- bilität [Tage]
1	1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxy- äthanon-(1)	7
2	Benzoinbutyläther	8
3	1-(4'-Dodecylphenyl)-2- hydroxy-2-methyl-propanon-(1)	12

15 Auch die Ergebnisse beweisen die überlegenen Eigenschaften
des erfindungsgemäßen Sensibilisators.

Beispiel 9

Je 50 g eines handelsüblichen Gießharzes auf der Basis von
teilweise polymerisiertem Methylmethacrylat und Allylmetha-
crylat (Plexit^(R) MU 51 der Firma Röhm GmbH, Darmstadt) wer-
den mit jeweils 1,25 g 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-
2-methyl-propanon-(1) bzw. Benzoinbutyläther als Sensibili-
25

809847/0368

2722264

- sator versetzt und auf Glasplatten zu 250 μ m dicken Schichten ausgestrichen. Sofort nach dem Ausstreichen werden die Schichten aus 11 cm Entfernung mit einer Quecksilberdampflampe 30 Sekunden lang bestrahlt. Aus beiden Materialien
- 5 wird eine harte Schicht mit nicht klebriger Oberfläche gebildet, die bei Verwendung des erfindungsgemäßen Sensibilisators farblos klar ist, bei Verwendung des bekannten Benzoinäthers dagegen eine deutlich gelbliche Färbung besitzt.

Beispiel 10

- 10 Eine Lösung von 0,2 g 1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) in 10 g Trimethylolpropantriacrylat wird auf einer Glasplatte zu einer 50 μ m dicken Schicht ausgestrichen und wie in Beispiel 9 bestrahlt. Es wird ein harter, farbloser, glasklarer und hochglänzender Überzug erhalten.
- 15

Beispiel 11

- Eine Lösung von 0,1 g 1-(2', 5'-Dimethylphenyl)-2-methoxy-2-methylpropanon-(1) und 0,1 g Benzoinbutyläther in 10 g Trimethylolpropantriacrylat wird mit einer Gummiwalze
- 20 etwa 100 μ m dick auf weißes Zeichenpapier aufgetragen. Nach Bestrahlung wie in Beispiel 9 entsteht eine farblose, glänzende Beschichtung.

Beispiel 12

- In einer Lösung von 0,8 g 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) und 0,8 g 1-(4'-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) in 16,4 g Pentaerythritoltriacrylat werden 2,0 g blaues Kupfer-phthalocyanin-pigment gleichmäßig dispergiert. Mit dieser Dispersion wird ein
- 25

809847/0368

2722264

gerastertes Klischee eingefärbt und weißes Papier damit bedruckt. Die nach dem Druckvorgang klebrige Druckoberfläche wird anschließend 20 Sekunden lang aus 11 cm Entfernung mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Es
5 wird ein klebfreier, wischfester Druck erhalten.

809847/0368